

⑥

Int. Cl.:

C 08 g

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTÄMT

⑦

Deutsche Kl.: 39 b5, 37/02

⑩

Offenlegungsschrift 1810453

⑪

Aktenzeichen: P 18 10 453.5

⑫

Anmeldetag: 22. November 1968

⑬

Offenlegungstag: 14. August 1969

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑰

Datum: 28. November 1967

⑯

Land: V. St. v. Amerika

⑲

Aktenzeichen: 686303

⑳

Bezeichnung: Lichtbogenfeste Polyoxymethylenpolymere

㉑

Zusatz zu: —

㉒

Ausscheidung aus: —

㉓

Anmelder: General Electric Company, Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Schüler, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Horst, Patentanwalt,
6000 Frankfurt

㉔

Als Erfinder benannt:

Holub, Fred Frank; Safford, Moyers Marcley;
Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1810453

BEST AVAILABLE COPY

181045

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

6 Frankfurt/Main 1, den 22. Nov.
Niddastrasse 52
Telefon (0611) 237220
Postscheck-Konto: 282420 Frankfurt/M.
Bank-Konto: 523/3168
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

960-15D-4331

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1 River Road
Schenectady, N.Y. /U.S.A.

Lichtbogenfeste Polyoxymethylenpolymere

Die Erfindung bezieht sich auf neue Polyoxymethylenpolymere, auf in der Hitze härtbare Polyoxymethylenmassen zur Herstellung dieser Polymere und auf ein Verfahren zur Herstellung dieser Massen. Diese Polymeren haben verbesserte Beständigkeit gegenüber Schmelzfluß und Zersetzung durch elektrische Lichtbogen. Sie sind beispielsweise als elektrische Isolationen und als Auskleidungen für Schaltergehäuse brauchbar.

Lineare Polyoxymethylenpolymere (Polyformaldehyde) und ihre Copolymeren sind allgemein bekannt. Diese Polymeren haben jedoch begrenzte Anwendbarkeit wegen ihrer Instabilität und anderer unerwünschter Eigenschaften. Sie schmelzen bei niedrigeren Temperaturen, und häufig depolymerisieren sie bei erhöhten Temperaturen und ergeben flüchtige Formaldehydgase, die eine Reizung der in der Nachbarschaft befindlichen Personen verursachen.

909833/1340

In der Literatur sind bereits verschiedene Wege vorgeschlagen worden, um die Eigenschaften der Polyoxymethylenpolymeren und Copolymeren zu verbessern. In diesem Zusammenhang sei beispielsweise auf das U.S. Patent 2,768,994 verwiesen. Das gemäß dem darin beschriebenen Verfahren behandelte Polymere ist jedoch löslich und schmelzbar, und für bestimmte Zwecke ist häufig ein Produkt wünschenswert, welches weniger thermoplastisch und gegenüber Lösungsmitteln beständiger ist.

Polyoxymethylene sind, wie bereits im U.S. Patent 3,215,671 beschrieben, durch Vernetzen verbessert worden. Dieses Patent bezieht sich dabei auf die Herstellung vernetzter Polyoxymethylen, indem ein Polyoxymethylen, welches 0,5 bis 20 Gew.% von ausgewählten poly-ungesättigten Verbindungen beigemischt oder darin dispergiert enthält, ionisierender Strahlung ausgesetzt wird. Es wird darin weiter offenbart, daß eine Vernetzung dadurch erreicht werden kann, daß eine Mischung von Polyoxymethylen und einer poly-ungesättigten Verbindung, die einen Photoinitiator enthält, Ultraviolettlicht ausgesetzt wird. Außerdem wird in diesem Patent festgestellt, daß Peroxidkatalysatoren für die Bewirkung der Vernetzung von Polyoxymethylenen nicht brauchbar sind.

Es wurde nunmehr gefunden, daß dann, wenn Polyoxymethylen und Copolymeren desselben mit Triallylcyanurat zusammengemischt werden und dann Dicumylperoxid zugegeben wird und die erhaltene Mischung in der Hitze ausgehärtet wird, ein vernetztes Material entsteht, dessen Vernetzung im Hinblick auf die in dem vorgenannten U.S. Patent enthaltene Offenbarung völlig unerwartet ist.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterialien geeigneten Polyoxymethylenpolymeren, die mit dem Triallylcyanurat und dem Dicumylperoxid zusammengemischt werden, sind solche, die Polyoxymethylenketten von wenigstens 100 Methylenoxyeinheiten aufweisen. Alle Polyoxymethylene von dieser Länge und darüber können verwendet werden, unabhängig davon, ob die Kette durch Estergruppen, Methylgruppen oder andere Gruppen zum Abschluß gebracht ist. So können beispielsweise

α -Polyoxymethylene, β -Polyoxymethylene und die Polyoxymethylene mit höherem Molekulargewicht wie eu-Polyoxymethylen, das in dem von J.F. Walker (Formaldehyd), 2. Ausgabe, Rheinhold Publishing Corporation, 1953, auf den Seiten 1 bis 9 beschrieben ist, verwendet werden. Die Herstellung der Polyoxymethylene, die in den nachfolgend aufgeführten Beispielen verwendet werden, ist in dem U.S. Patent 3,215,671, welches durch diese Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird, beschrieben.

Die Polyoxymethylencopolymere, die zur Erzeugung der erfindungsgemäßen lichtbogenfesten Massen brauchbar sind, sind solche Copolymeren, die Polyoxymethylengruppen enthalten, welche mit Alkylenoxid-Einheiten verbunden sind, und die von 0,1 bis 15 Mol% der Alkylenoxideinheiten enthalten, d.h. sie sind Formaldehydalkylenoxid-Copolymeren. Diese Copolymeren werden nach dem in dem U.S. Patent 3,027,352 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Menge des in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Triallylcyanurats ist nicht eng begrenzt und kann von 1 bis 50 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Polyoxymethylenpolymeren oder -copolymeren betragen.

Die Menge des in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Dicumylperoxids ist gleichfalls nicht eng begrenzt und kann von 0,5 bis 10 Gewichtsteile Dicumylperoxid auf 100 Gewichtsteile des Polyoxymethylenpolymeren oder -copolymeren betragen.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Polyoximethylen-polymeren oder -copolymere auf eine Walzenmühle gegeben, die auf etwa 165 bis 175° C erhitzt ist, und das Triallylcyanurat wird unter Mahlen zugegeben, bis eine innige Mischung erhalten worden ist. Die Mischung wird dann auf etwa 130 bis 150° C abgekühlt und das Dicumylperoxid unter Mahlen der Mischung langsam zugegeben, um so eine innige Mischung des Triallylcyanurats, des Polyoxymethylenpolymeren oder -copolymeren und des Dicumylperoxids zu erhalten. Die Mischung wird dann in eine Form gebracht und etwa 5 bis 90 Minuten lang auf 165 bis 200° C erhitzt, wodurch das Material vernetzt wird.

Wie vorstehend bereits ausgeführt, muß die Temperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, überwacht werden. Das Mahlen der Polyoxytmethylenpolymere oder -copolymere und des Triallylcyanurats kann bei Temperaturen von 150° bis etwa 200° C ausgeführt werden, um eine innige Mischung dieser Materialien zu gewährleisten. Die Temperatur, bei der das Dicumylperoxid mit der Walzenmühle zugegeben wird, muß überwacht werden, damit keine vorzeitige Zersetzung des Dicumylperoxids eintritt, die zu einer Vernetzung des Polymeren auf der Walzenmühle führen würde.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen kann man auch verschiedeneartige Füllstoffe, wie Glasflocken, gepulvertes Glas, Asbest und dergleichen verwenden. Die Menge der in den erfindungsgemäßen Massen verwendeten Füllstoffe ist nicht eng begrenzt und kann von einem Gewichtsteil Füllstoff pro 100 Gewichtsteile Polymere bis zu 100 Gewichtsteilen Füllstoff pro 100 Gewichtsteile des Polyoxytmethylenpolymeren oder -copolymeren betragen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht, wenn es nicht ausdrücklich anders angegeben worden ist.

Beispiel 1

150 Teile eines Polyoxytmethylencopolymeren, d.h. eines Copolymeren aus Formaldehyd und Äthylenoxid und 50 Teile eines Polyoxytmethylenpolymeren, wurden einer Zweiwalzenmühle mit unterschiedlicher Walzengeschwindigkeit zugegeben, die auf eine Temperatur von 165° C erhitzt worden war, und das Polymere und Copolymeren wurden durch Mahlen vermischt. Dann wurden 40 Teile Triallylcyanurat zugesetzt und die Mischung weiter gemahlen, bis eine innige Dispersion des Triallylcyanurats und des Polyoxytmethylenpolymeren erhalten wurde. Die Mischung wurde dann auf der Mühle auf etwa 130 bis 145° C abgekühlt und ein Teil Dicumylperoxid unter Mahlen zugegeben, bis eine innige Mischung erhalten war. Die Mischung wurde dann vorerhitzt und bei 165° C 15 Minuten

lang ausgepreßt. Es wurde eine Platte erhalten, die eine Zugfestigkeit bei 200° C von 0,49 kg/cm² (7 pounds/sq.inch) und eine Dehnbarkeit von 103% aufwies. Wenn dieses vernetzte Polymere auf 200° C erhitzt wurde, war es gummiartig. Eine Probe der Mischung, die weder Dicumylperoxid noch Triallylcyanurat enthielt, schmolz, wenn sie auf 200° C erhitzt wurde, und hatte bei dieser Temperatur keinerlei Zugfestigkeit.

Beispiel 2

Eine Polyoxymethylen-copolymer-Mischung (d.h. ein Copolymer des Formaldehyds mit Athylenoxid) mit Glasfasern (100 Teile mit 20 Gew% Glasfasern) wurde auf eine Zweiwalzenmühle mit unterschiedlicher Walzengeschwindigkeit gegeben, die auf 170° C erhitzt wurde, und unter Mahlen der Mischung wurde Triallylcyanurat (20 Teile) zugegeben, bis eine innige Dispersion erhalten war.

Die Walzen wurden dann auf etwa 140 bis 150° C abgekühlt, und unter Mahlen wurden 0,5 Teile Dicumylperoxid zugesetzt. Es entstand eine innige Dispersion des Polyoxy-methylen-copolymeren, des Triallylcyanurats, der Glasfasern und des Dicumylperoxids. Dieses Material wurde dann 30 Minuten lang unter einem Druck von 70 kg/cm² (1000 psi/gauge) auf 165° C erhitzt und ergab ein vernetztes Material mit einer Dicke von 0,75 mm (30 mils) und einer Zugfestigkeit von 1,75 kg/cm² (25 pounds/sq.inch) und einer Dehnbarkeit von 100%, jeweils gemessen bei 200° C.

Ein Teil der vorstehenden Mischung des Copolymeren und der Glasfasern, die weder Triallylcyanurat noch Dicumylperoxid enthielt, wurde in der gleichen Weise behandelt und schmolz, wenn sie auf 200° C erhitzt wurde. Die Prüfung auf Zugfestigkeit konnte überhaupt nicht durchgeführt werden. Dies deutet darauf hin, daß das Material nicht vernetzt war.

Patentansprüche:

1. Hitzehartbare Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen Polyoxy-methylenpolymeren oder-copolymeren, 1 bis 40 Gewichtsteilen Triallylcyanurat und 0,5 bis 10 Gewichtsteile Dicumylperoxid enthält.

2. Hitzehärtbare Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 100 Teile eines Füllstoffes enthält.

3. Hitzehärtbare Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus Glasfasern besteht.

4. Verfahren zur Herstellung eines Polyoxy-methylenpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß eine hitzehärtbare Masse nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 auf eine Temperatur von 165 bis 200° C erhitzt wird, um das Dicumylperoxid zu zersetzen und die Masse auszuhärten.

5. Hitzehärtbare Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach dem Verfahren gemäß Anspruch 4 erhalten worden ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE IS ANK MENTION